

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-345349

(43)Date of publication of application : 27.12.1993

(51)Int.Cl.

B29C 49/22
B32B 1/02
B32B 27/32
B32B 27/34
B60K 15/03
B65D 1/09
// B29L 9:00
B29L 22:00

(21)Application number : 04-156762

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 16.06.1992

(72)Inventor : YOSHIHARA NORI
TAKEUCHI MANABU

(54) FUEL TANK

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a fuel tank with a fine gasoline barrier property.

CONSTITUTION: The fuel tank is featured to contain as a barrier layer diamine containing 50-100mol.% methaxylilene diamine and polyamide resin consisting of aliphatic dicarboxylic acid.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-345349

(43)公開日 平成5年(1993)12月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 49/22		6122-4F		
B 3 2 B 1/02		7016-4F		
27/32	D	8115-4F		
		8920-3D	B 6 0 K 15/ 02	A
		7445-3E	B 6 5 D 1/ 00	B
審査請求 未請求 請求項の数1(全 3 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平4-156762

(22)出願日 平成4年(1992)6月16日

(71)出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72)発明者 葭原 法

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 竹内 学

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 燃料タンク

(57)【要約】

【目的】 ガソリンバリア性の優れた燃料タンクを得ること。

【構成】 バリア層として50から100モル%のメタキシリレンジアミンを含むジアミンと脂肪族ジカルボン酸からなるポリアミド樹脂を含むことを特徴とする燃料タンク。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 バリア層として50から100モル%のメタキシリレンジアミンを含むジアミンと脂肪族ジカルボン酸からなるポリアミド樹脂を含むことを特徴とする燃料タンク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、燃料タンクに関するものであり、更に詳しくはガソリンバリア性が優れた燃料タンクで自動車用や貯蔵用燃料タンクとして利用される。

【0002】

【従来の技術】 従来より燃料タンクとしては、ブロー成形性が良好で耐油性を有しているとの理由よりポリオレフィン樹脂が広く利用されている。しかしガソリン等の透過防止性能は十分でなく、安全面からその要求性能が高まるにつれ、特開昭50-4167号公報、特開昭55-135637号公報、特開昭55-163134号公報、特開昭61-164947号公報に開示されているように汎用のポリアミド樹脂を積層して気体透過量の低下がなされてきた。しかしポリアミド樹脂を塗布または積層する方法や多層ブロー成形ではその厚さに限界があり、最近の高度なガソリン透過防止性能の要求を満足するには、ガソリンバリア性の非常に高いバリア材料による燃料タンクの開発の要求が必須になってきている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、ガソリン等の燃料タンクのカス透過性を非常に小さくした多層構造からなる燃料タンクを開発することを目的としてなされた。

【0004】

【課題を解決するための手段】 発明者等は、上記の目的を達成するために種々検討した結果、ガソリン効果の高い特殊なポリアミド樹脂をバリア層としたタンクにすることにより本発明を完成した。即ち本発明は、バリア層として、50から100モル%のメタキシリレンジアミンを含むジアミンと脂肪族ジカルボン酸からなるポリアミド樹脂を含むことを特徴とする燃料タンクである。

【0005】 本発明においてバリア層として使用されるポリアミド樹脂は、アミン成分としてメタキシリレンジアミンを50から100モル%を含むものであれば良く、他のジアミンとしては、パラキシリレンジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等が例示されるが、これらに限定されるものでない。また酸成分としては、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸が使用される。またこれらのポリアミド樹脂に、 ϵ -カプロラクタム、6-アミノカプロン酸、 ω -エナントラクタム、 α -ピロリドン等を共重合したり、これらの重合

体をブレンドすることができる。なお本発明において上記ポリアミド樹脂のうち、数平均分子量が2万以上のものが好ましく、3万以上のものが特に好ましい。固相重合や鎖延長剤により分子量を増大したものが成形性の面から更に好ましい。

【0006】 またこのポリアミド樹脂に熱安定剤、着色剤、耐候剤、帯電防止剤、鎖延長剤などを配合してもよい。

【0007】 次に本発明は、単層よりも多層とし、かつ内外層としてポリオレフィン樹脂を使用することが好ましく、使用されるポリオレフィン樹脂の具体例としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(1-ブテン)、ポリ(4-メチルペンテン1)、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。これらの中でポリエチレン、ポリプロピレンが好ましい。

【0008】 本発明に使用される接着層としては変性ポリオレフィンが好ましい。エチレン-メタクリル酸ナトリウム塩共重合体、エチレン-メタクリル酸亜鉛共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリエチレンの無水マレイン酸変性体、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン-プロピレン共重合体の無水マレイン酸変性体、エチレン-アクリル酸エステル-アクリル酸共重合体、ポリプロピレンの無水マレイン酸変性体、またポリアミド樹脂とこれらの変性ポリオレフィンのアロイが特に好ましい。

【0009】 本発明の燃料タンクは、当該業者に周知の方法で成形される。例えば共押し出しされたパリソンを金型内でブローする多層ブロー成形機により成形される。積層の肉厚構成は、要求性能により異なるが、最外層のポリオレフィン層は50から300 μ 、接着層は20から150 μ 、特定ポリアミドバリア層は30から200 μ 、内層のポリオレフィン層は50から300 μ からなるタンクが好ましい。本発明においては、容器の多層材料による燃料透過性防止性を向上しているものでタンクの形状は特に限定されるものでない。

【0010】

【実施例】 以下、本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中のガソリン透過率は、内容積1リットルのボトルにガソリンを500mL充填し、40℃で4週間後の重量変化から評価した。

実施例1～4、比較例1、2

表1に示す種々の材料を用いて、ポリオレフィン用、変性ポリオレフィン用、ポリアミド用の押出機を3台備えた5層ブロー成形機にて胴部中央で外層150 μ /接着層70 μ /バリア層120 μ /接着層70 μ /内層150 μ の容量1リットルのボトル状タンクを成形し、種々の材料をバリア材とした燃料タンクを得た。こうして

得られた本発明の燃料タンクと比較例燃料タンクのガソリン透過量を測定した結果を表1に併記する。 * 【0011】

* 【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
バリア層	MXD6	MXD6	MXD6/6	MXD6-8	6T-6I	PA6
外層・内層	PE	PE	PE	PE	PE	PE
接着層	7イマー	MAH-PE	MAH-PE	MAH-PE	MAH-PE	MAH-PE
ガソリン透過量 g/4w	0.08	0.07	0.11	0.15	0.33	0.41

表1中

MXD6 : メタキシリレンジアミン-アジピン酸からなるポリアミド

MXD6/6 : メタキシリレンジアミン-アジピン酸ポリアミド90%/6ナイロン10%からなる共重合ポリアミド

MXD6-8 : メタキシリレンジアミン-アジピン酸50/セバシン酸50からなる共重合ポリアミド

6T-6I : ヘキサメチレンジアミン-テレフタル酸50/イソフタル酸50からなる共重合ポリアミド

PE : ポリエチレン "Hizex6200B" 三井石油化学 ※

※7イマー: Na塩アイオノマー "ハイミラン1601" 三井デュポンポリケミカル

MAH-PE: 無水マレイン0.3%変性ポリエチレン

【0012】

【発明の効果】表1より明らかなように、本発明の燃料タンクは、特定のポリアミド樹脂をバリア材として使用しているため、ガソリンバリア性が非常に優れており、安全と環境面から適した燃料タンクの供給が可能となる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

B 3 2 B 27/34

B 6 0 K 15/03

B 6 5 D 1/09

// B 2 9 L 9:00

22:00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7258-4F

4F

4F

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-191296

(43)Date of publication of application : 12.07.1994

(51)Int.Cl.

B60K 15/03

B32B 27/32

B32B 27/34

(21)Application number : 04-347313

(71)Applicant : MITSUBISHI MOTORS CORP

(22)Date of filing : 25.12.1992

(72)Inventor : OTA MASAYA

(54) AUTOMOBILE FUEL TANK

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an automobile fuel tank which has high barrier performance not only for gasoline fuel but also for alcohol mixed fuel and is excellent in impact resistance.

CONSTITUTION: An automobile fuel tank is composed of a multilayer hollow molding having a laminated structure having a barrier layer mainly composed of copolymerized polyamide resin of aromatic polyamide with nylon 6 and an inner layer and an outer layer which are adhered respectively to both surfaces of the barrier layer through a joining layer mainly composed of denatured high density polyethylene and are mainly composed of high density polyethylene.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-191296

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 6 0 K 15/03				
B 3 2 B 27/32	D	8115-4F		
27/34		7016-4F		
		7336-3D	B 6 0 K 15/ 02	A

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-347313	(71)出願人	000006286 三菱自動車工業株式会社 東京都港区芝五丁目33番 8 号
(22)出願日	平成 4 年(1992)12月25日	(72)発明者	太田 全也 東京都港区芝五丁目33番 8 号 三菱自動車 工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 自動車用燃料タンク

(57)【要約】

【目的】 ガソリン燃料のみならずアルコール混合燃料に対しても高いバリア性を有し、かつ耐衝撃性の優れた自動車用燃料タンクを提供しようとするものである。

【構成】 芳香族ポリアミドとナイロン6の共重合ポリアミド樹脂を主成分とするバリア層と、前記バリア層の両面にそれぞれ変性高密度ポリエチレンを主成分とする接合層を介して接着された高密度ポリエチレンを主成分とする内層および外層とを備えた積層構造を有する多層中空成形品からなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 芳香族ポリアミドとナイロン 6 の共重合ポリアミド樹脂を主成分とするバリア層と、前記バリア層の両面にそれぞれ変性高密度ポリエチレンを主成分とする接合層を介して接着された高密度ポリエチレンを主成分とする内層および外層とを備えた積層構造を有する多層中空成形品からなることを特徴とする自動車用燃料タンク

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車に搭載される燃料タンクの改良に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、自動車工業においては省資源、省エネルギーの要望からボディを含めた各種部品を軽量化する開発が盛んに行われている。前記部品の一つとして燃料タンクも例外ではなく、プラスチック化により軽量化することが行われている。

【0003】このようなことから、例えば特公平 1-14049 号にはナイロン 6、ナイロン 66 などのポリアミド、熱可塑性ポリエステルおよびエチレン-酢酸ビニル共重合体から選択された樹脂層（バリア層）の両側に不飽和カルボン酸またはその無水物で変性された変性ポリオレフィン樹脂層を配した三層積層構造を有する多層中空成形品よりなる燃料タンクが開示されている。また、特開平 4-47938 号にはポリアミド層（バリア層）と高密度ポリエチレン層とを変性高密度ポリエチレン層を介して積層され、前記ポリアミド層がポリアミド 6 を構成する繰り返し単位 90～60 重量%、ポリアミド 66 を構成する繰り返し単位 10～40 重量%との共重合体からなる多層プラスチック燃料タンクが開示されている。

【0004】しかしながら、従来技術に開示されたタンクの構成層であるバリア層はブロー成形性等の生産性を高めるためにナイロン 6 などのポリアミドやナイロン 6 とナイロン 66 の共重合体から形成したものであり、収容される燃料、例えばガソリンの透過抑制効果は必ずしも十分に高くはない。

【0005】また、前述した燃料タンクに収容される燃料はその蒸散性規制の強化や低コスト化等の要請からガソリンに代わってアルコール混合燃料を用いることが検討されている。このようなアルコール混合燃料は、ナイロン 6 またはナイロン 6 とナイロン 66 の共重合体に対する透過性が高い。その結果、前記プラスチックからなるバリア層を備えた従来の燃料タンクではそのバリア性の点から前記アルコール混合燃料に適用することが困難である。したがって、アルコール混合燃料に対しても高いバリア性を有する燃料タンクの開発が要望されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ガソリン燃料のみならずアルコール混合燃料に対しても高いバリア性を有し、かつ耐衝撃性の優れた自動車用燃料タンクを提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に係わる自動車用燃料タンクは、芳香族ポリアミドとナイロン 6 の共重合ポリアミド樹脂を主成分とするバリア層と、前記バリア層の両面にそれぞれ変性高密度ポリエチレンを主成分とする接合層を介して接着された高密度ポリエチレンを主成分とする内層および外層とを備えた積層構造を有する多層中空成形品からなることを特徴とするものである。

【0008】前記バリア層中に含まれる前記共重合ポリアミド樹脂の一方の成分である芳香族ポリアミドとしては、例えばメタキシレンジアミンとアジピン酸とを縮重合して得られた主鎖中に芳香族環を有するものを挙げることができる。

【0009】前記共重合ポリアミド樹脂の他方の成分であるナイロン 6 は、前記芳香族ポリアミドと共重合させることにより融点が高い前記芳香族ポリアミドを用いることによるブロー成形性の悪化を解消するものである。つまり、前記芳香族ポリアミド単独では融点が高くなり過ぎ、前記変性高密度ポリエチレンおよび前記高密度ポリエチレンと同時にブロー成形を行うことが困難であるが、前記ナイロン 6 を共重合させることによって、前記変性高密度ポリエチレンおよび前記高密度ポリエチレンの融点に近似させることができ、多層ブロー成形が可能になる。

【0010】前記共重合ポリアミド樹脂における前記 2 つのポリマーの共重合比率は、芳香族ポリアミド 50～95 重量%、ナイロン 6 5～50 重量%の範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記芳香族ポリアミドの共重合比率を 50 重量%未満にすると、前記共重合ポリアミド樹脂を含むバリア層のバリア性が低下する恐れがある。一方、前記芳香族ポリアミドの共重合比率が 95 重量%を越えると、前記共重合ポリアミド樹脂の融点が高くなって成形性が低下する恐れがある。より好ましい前記 2 つのポリマーの共重合比率は、芳香族ポリアミド 70～90 重量%、ナイロン 6 10～30 重量%の範囲である。

【0011】前記共重合ポリアミド樹脂は、その粘度を高める観点から前記芳香族ポリアミドと前記ナイロン 6 とを共重合された後に固相重合（加熱処理）したものをを用いることが望ましい。このような共重合ポリアミド樹脂は、MI（メルトインデックス）で 5 g/10 分以下のものであることが望ましい。

【0012】前記バリア層は、50 μm 以上の厚さを有することが好ましい。前記バリア層の上限厚さは、コストの関係から 400 μm にすることが好ましい。

【0013】前記接合層中に含まれる変性高密度ポリエ

10

20

30

40

50

チレンとしては、例えばポリエチレンを不飽和カルボン酸またはその無水物で変性されたものを用いることができる。このような接合層は、互いに接着し難い前記芳香族ポリアミドとナイロン6の共重合ポリアミド樹脂を主成分とするバリア層と前記高密度ポリエチレンを主成分とする内層および外層とを良好に接着するためにそれら層間に介在される。

【0014】前記高密度ポリエチレンを主成分とする内層および外層は、前記燃料タンクの耐衝撃性および耐薬品性を向上させるために用いられる。

【0015】前記バリア層、前記接合層、前記内層および前記外層は、それらの構成材である前記各ポリマーの他に、酸化防止剤、帯電防止剤、着色剤等が配合されることを許容する。

【0016】本発明に係わる燃料タンクは、例えば公知のマルチブロー部を有するパリソンを用いる多層中空成形法により製造される。

【0017】

【作用】本発明に係わる自動車用燃料タンクは、芳香族ポリアミドとナイロン6の共重合ポリアミド樹脂を主成分とするバリア層と、前記バリア層の両面にそれぞれ変性高密度ポリエチレンを主成分とする接合層を介して接着された高密度ポリエチレンを主成分とする内層および外層とを備えた積層構造を有する多層中空成形品からなるものである。このような燃料タンクによれば、ガソリン燃料のみならず、アルコール混合燃料に対して優れたバリア性を有し、かつ優れた耐衝撃性を有する。

【0018】すなわち、芳香族ポリアミドはガソリン燃料のみならず、アルコール混合燃料の透過を著しく低減できる、高いバリア性を有する。しかしながら、芳香族ポリアミドは融点が高く、粘度が低いために前記燃料タンクの耐衝撃性を改善するために用いる前記高密度ポリエチレンのような他の合成樹脂と共に多層中空成形することが困難である。

【0019】このようなことから、本発明は芳香族ポリアミドとナイロン6を共重合した後に固相重合させた共重合ポリアミド樹脂は、図1に示すように芳香族ポリアミドに比べて粘度が高められ、かつ図2に示すような剪断速度と粘度との関係を有する。また、前記芳香族ポリアミドとナイロン6の共重合ポリアミド樹脂は図3に示すように前記芳香族ポリアミド単体に比べて低融点化できる。

【0020】したがって、前記共重合ポリアミド樹脂を主成分とする材料からバリア層を形成することによって、前記バリア層と共に多層中空成形される前記変性高密度ポリエチレンを主成分とする接合材および前記高密度ポリエチレンを主成分とする内外層材料の粘度および融点に近似することができるために所望の厚さを有する積層構造をもつ多層中空成形品からなる燃料タンクを得ることができる。その結果、かかる燃料タンクは芳香族

ポリアミドとナイロン6の共重合ポリアミド樹脂を含む材料からなるバリア層により前述したようにガソリン燃料のみならず、アルコール混合燃料に対して優れたバリア性を有する。また、前記燃料タンクは内外層が高密度ポリエチレンを含む材料からなるため、優れた耐衝撃性および耐薬品性を有する。

【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

【0022】実施例1

10 下記に示すバリア材料、接合材料および内外層材料を小型多層ブロー成形機を用いて240℃で多層ブロー成形することにより1リットルのタンク（製品目付重量100g）を作製した。このタンクは、中間に共重合ポリアミド樹脂からなる厚さ130μmのバリア層が配置され、前記バリア層の両面に変性高密度ポリエチレンからなる接合層を介して高密度ポリエチレンからなる内層および外層が接着された総厚さ1280μmの5層構造を有するものである。

【0023】バリア材料…メタキシレンジアミンとアジピン酸とを縮重合して得られた主鎖中に芳香族環を有する芳香族ポリアミドとナイロン6とを9:1の重量で共重合した後に固相重合した共重合ポリアミド樹脂（東洋紡績株式会社製、融点；215℃、230℃におけるメルトフローレート；1.7g/10分）

接合材料…無水カルボン酸変性高密度ポリエチレン

（東燃化学株式会社製、密度；0.930g/cm³）

内外層材料…超硬分子量高密度ポリエチレン（東燃化学株式会社製、ポリエチレンB5742V、密度；0.945g/cm³、210℃におけるメルトフローレート；0.2g/10分）

比較例1

実施例1と同様な内外層材料をブロー成形機を用いて210℃でブロー成形することにより高密度ポリエチレン単体からなる厚さ1340μmの1リットルのタンク（製品目付重量100g）を作製した。

【0024】比較例2

バリア材料としてナイロン6（東レ株式会社製、CM1061、融点；225℃、240℃におけるメルトフローレート；0.5g/10分）を用い、多層ブロー成形を240℃で行った以外、実施例1と同様な方法により1リットルのタンク（製品目付重量100g）を作製した。このタンクは、中間にナイロン6からなる厚さ130μmのバリア層が配置され、前記バリア層の両面に変性高密度ポリエチレンからなる接合層を介して高密度ポリエチレンからなる内層および外層が接着された総厚さ1340μmの5層構造を有するものである。

【0025】得られた実施例1および比較例1、2のタンク内にメタノール15体積%のメタノール混合燃料500mlを収容し、密閉状態で40℃の雰囲気中に1日間放置した後の重量減少（透過量）を測定した。また、比

較例2を基準(100)とした時の前記比較例1および実施例1の相対値を測定した。これらの結果を下記表1*

*に示す。

【0026】

表1

	層構造	成形温度 (°C)	バリア性	
			透過量 (g/日)	相対値
比較例1	高密度ポリエチレン 単層	210	2.68	305
比較例2	ナイロン6をバリア層 とする5層	240	0.88	100
実施例1	共重合ポリアミド樹脂 をバリア層とする5層	230	0.34	39

前記表1から明らかなように本実施例1のタンクは従来例である比較例2のタンクに比べてメタノール混合燃料の透過量が著しく低く、優れたバリア性を有することがわかる。

【0027】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によればガソリン燃料のみならずアルコール混合燃料に対しても高いバリア性を有し、かつ耐衝撃性の優れた自動車用燃料タンクを提供できる。

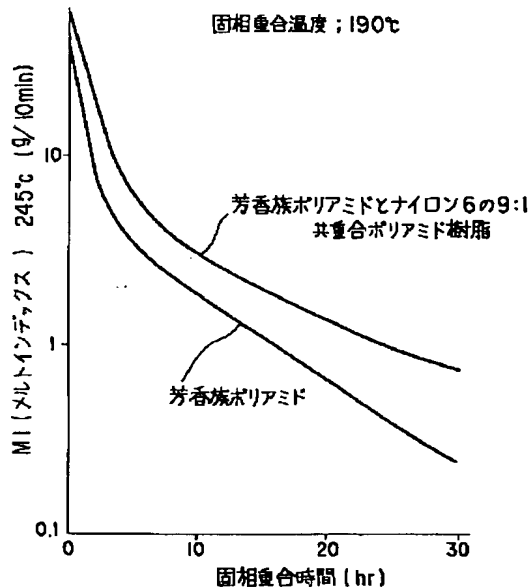
【図面の簡単な説明】

※【図1】本発明に使用されるバリア材料である共重合ポリアミド樹脂および芳香族ポリアミドをそれぞれ固相重合により得るに際してのその時間とそれらのMIとの関係を示す線図。

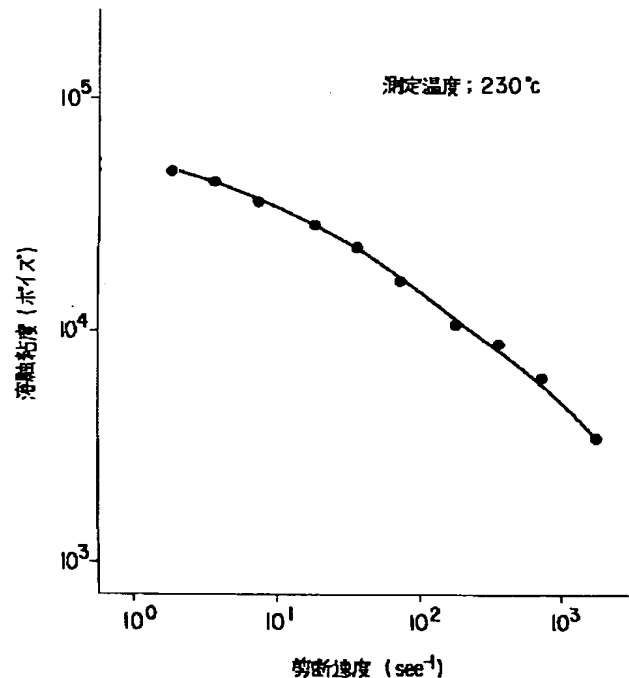
【図2】本発明に使用される固相重合された共重合ポリアミド樹脂における剪断速度と粘度との関係を示す線図。

※【図3】本発明に使用するバリア材料である芳香族ポリアミドとナイロン6の共重合ポリアミド樹脂における共重合比率と融点との関係を示す線図。

【図1】



【図2】



【図3】

